

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



RECEIVED	
19 JAN 2005	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 002 094.9

Anmeldetag: 14. Januar 2004

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Mischungen enthaltend Polytetra-
hydrofuran und Stabilisator

IPC: C 08 L, C 08 K, C 08 G

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

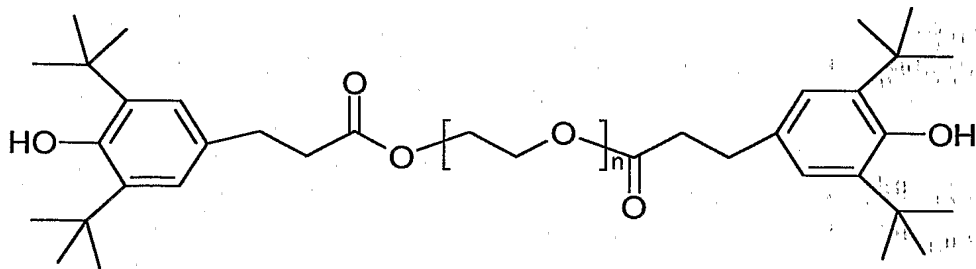
München, den 02. September 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Stark

Patentansprüche

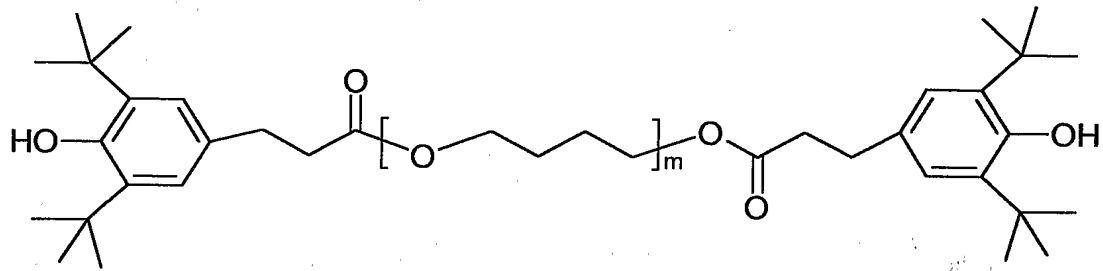
1. Mischung (1) enthaltend (a) Polytetrahydrofuran und (b) Stabilisatoren mit einem Molekulargewicht zwischen 600 g/mol und 10000 g/mol enthaltend mindestens zwei phenolische Gruppen.
2. Mischung (1) enthaltend (a) Polytetrahydrofuran und (b) Stabilisatoren enthaltend mindestens zwei phenolische Gruppen, die durch ein Polyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von $40 \times F$ g/mol bis $1000 \times F$ g/mol, bevorzugt $75 \times F$ g/mol bis $500 \times F$ g/mol, insbesondere $90 \times F$ g/mol bis $150 \times F$ g/mol, wobei der Ausdruck F die Anzahl der phenolischen Gruppen im Molekül darstellt, als Verbindungsrest (II) miteinander verbunden sind.
3. Mischung (1) gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Stabilisator (b) die phenolischen Gruppen als Wirkstoffgruppen (I) durch einen Verbindungsrest (II) verbunden sind.
4. Mischung (1) gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass für (II) das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) kleiner ist als das gewichtsmittlere Molekulargewicht (M_w).
5. Mischung (1) enthaltend (a) Polytetrahydrofuran und als Stabilisator (b)

(X)



und/oder

(XX)



jeweils mit der folgenden Bedeutung für n: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30 oder 31.

5

6. Mischung (1) gemäß Anspruch 1, 2 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Stabilisator (b) in einer Menge zwischen 1 ppm und 5000 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung (1), in der Mischung (1) enthaltend Polytetrahydrofuran und Stabilisator, enthaltend ist.

10

7. Mischung (1) gemäß Anspruch 1, 2 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Polytetrahydrofuran (a) ein Molekulargewicht zwischen 200 g/mol und 10000 g/mol aufweist.

15

8. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen, dadurch gekennzeichnet, dass man als Polyolkomponente zur Umsetzung mit Isocyanat eine Mischung (1) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 einsetzt.

Mischungen enthaltend Polytetrahydrofuran und Stabilisator

Beschreibung

- 5 Die Erfindung bezieht sich auf Mischungen (1) enthaltend (a) Polytetrahydrofuran und (b) bevorzugt amorphe oder flüssige Stabilisatoren mit einem Molekulargewicht zwischen 600 g/mol und 10000 g/mol, bevorzugt zwischen 700 g/mol und 3000 g/mol enthaltend mindestens zwei phenolische Gruppen. Außerdem betrifft die Erfindung
- 10 Mischungen (1) enthaltend (a) Polytetrahydrofuran und (b) Stabilisatoren enthaltend mindestens zwei phenolische Gruppen, die durch ein Polyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von $40 \times F$ g/mol bis $1000 \times F$ g/mol, bevorzugt $75 \times F$ g/mol bis $500 \times F$ g/mol, insbesondere $90 \times F$ g/mol bis $150 \times F$ g/mol, wobei der Ausdruck F die Anzahl der phenolischen Gruppen im Molekül darstellt, als Verbindungsrest (II) miteinander verbunden sind. Des weiteren bezieht sich die Erfindung auf Verfahren zur
- 15 Herstellung von Polyurethanen, bei denen diese Mischungen als Polyolkomponente eingesetzt wird.

- Polytetrahydrofuran, auch als PTHF bezeichnet und unter der Marke PolyTHF® (BASF Aktiengesellschaft) kommerziell erhältlich, das Oligomere oder Polymere des
- 20 Tetrahydrofuran, wird als bevorzugtes Weichsegment in verschiedenen, elastomeren Kunststoffen, wie thermoplastischen Polyurethanen, Gießelastomeren auf Urethan-/Harnstoffbasis, Polyetherestern oder Polyetheramiden sowie elastischen Fasern (Elasthan, Spandex) eingesetzt. Ein Grossteil geht dabei in den Faserbereich zur Herstellung elastischer Fasern für Anwendungen im Bekleidungsbereich, wie z.B. Badeanzüge oder Strümpfe. Gebräuchliche Spandexfasern enthalten etwa 80 % PTHF.
- 25 Auch z.B. in TPU- oder Polyetheresteranwendungen ist PolyTHF® aufgrund der hohen erzielbaren Elastizität und Kälteflexibilität ein beliebtes Weichsegment.

- Allerdings sind Polyetherole wie Poly-THF® unter oxidativer und thermischer Belastung
- 30 nur begrenzt stabil, da der Wasserstoffatom in α -Position zum Sauerstoff der Polymerkette leicht abstrahierbar ist. Das in der Folgereaktion mit Sauerstoffradikalen gebildete Peroxyradikal selbst wiederum führt zu erneuter Extraktion eines Wasserstoffradikals. Dadurch entsteht ein Kreislauf, der zu einem schnellen Abbau des gesamten Polyetherols führen kann. Aus diesem Grund ist es Stand der Technik, zur Verlängerung
- 35 der Lebensdauer des PTHF und der PTHF enthaltenden Kunststoffe Antioxidantien zuzugeben. Beispiele für derartige Stabilisatoren sind die Klasse der sterisch gehinder-

ten Phenole. Stabilisatoren dieser Klasse sind weit verbreitet und Beispiele finden sich unter anderem in „Plastics additive Handbook“, Hans Zweifel, 5th edition, 2001, Hanser Verlag, München, auf den Seiten 98-107.

- 5 Allerdings sind nicht alle phenolischen Stabilisatoren gleich geeignet für die Stabilisierung von PTHF. So müssen die Stabilisatoren gut löslich sein in dem PTHF und in dem fertigen Produkt. Erstere Eigenschaft ist zwingend notwendig für eine gute Ein-
- 10 arbeitung in das PTHF, letztere Eigenschaft ist unumgänglich, um das Ausblühen des Stabilisators aus dem fertigen Produkt zu Verhindern. Unter Ausblühen versteht man die Ausbildung kristalliner Beläge des Stabilisators auf der Oberfläche des Werk-
- 15 stückes. Derartige Beläge führen immer zu Kundenbeanstandungen oder Reklamationen. Bevorzugt wird zur Zeit butyliertes Hydroxytoluol (BHT) zur Stabilisierung von PTHF eingesetzt. Dieser Stabilisator ist preiswert und hat eine verhältnismäßig gute Löslichkeit in PTHF und den daraus hergestellten Polymeren. Allerdings hat BHT eine
- 20 sehr niedrige Molmasse. Dies führt zu Foggingproblemen. Unter Fogging versteht man die Abscheidung eines sich aus dem Werkstück verflüchtigenden Bestandteils auf einer Oberfläche, z.B. an der Windschutzscheibe eines Autos. Fogging ist eines der wichtigsten Probleme der Kunststoffanwendungen im Automobilbau.
- 25 Aufgabe der Erfindung war es somit, einen Stabilisator für ein PTHF zu finden, der gut löslich in dem PTHF und in den Folgeprodukten ist und aufgrund seiner geringen Flüchtigkeit nicht zu Foggingproblemen führt.

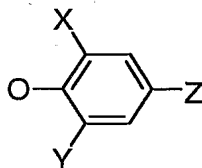
- Die Erfindung konnte gelöst werden durch bevorzugt amorphe oder flüssige Stabilisatoren enthaltend mindestens zwei phenolische Gruppen, die durch ein Polyol mit
- 25 einem zahlenmittleren Molekulargewicht von $40 \times F$ g/mol bis $1000 \times F$ g/mol, bevorzugt $75 \times F$ g/mol bis $500 \times F$ g/mol, insbesondere $90 \times F$ g/mol bis $150 \times F$ g/mol, wobei der Ausdruck F die Anzahl der phenolischen Gruppen im Molekül darstellt, als Ver-
- 30 bindungsrest (II) miteinander verbunden sind. Zur Berechnung des Molekulargewichtsbereiches wird somit die Anzahl der phenolischen Gruppen mit dem entsprechenden Faktor multipliziert, beispielsweise mit 40 und 1000. Bei einer Anzahl von zwei phenolischen Gruppen ($F=2$) erhält man somit einen Molekulargewichtsbereich von 80 bis
- 35 2000 g/mol. Der erfindungsgemäß bevorzugte Verbindungsrest (II) weist somit bevorzugt ein zahlenmittleres Molekulargewicht von $40 \times F$ g/mol bis $1000 \times F$ g/mol, bevorzugt $75 \times F$ g/mol bis $500 \times F$ g/mol, insbesondere $90 \times F$ g/mol bis $150 \times F$ g/mol auf, wobei der
- 40 Ausdruck F die Anzahl der phenolischen Gruppen als Wirkstoffgruppen (I) darstellt. Dieses Molekulargewicht bezieht sich auf (II). Bevorzugt sind Stabilisatoren, bei denen

F=2 ist, d.h. die zwei phenolische Gruppen aufweisen. Die erfindungsgemäßen Stabilisatoren sind allgemein bekannt aus der WO 02/002684.

Die Stabilisatoren enthalten somit bevorzugt zwei Struktureinheiten. Zum einen mindestens zwei phenolische Gruppen als Wirkstoffgruppen (I), die über einen kompatibilisierend und amorphisierend wirkendes Polyol, beispielsweise Polyether, Polyester, Polycarbonatdiol, Polythioether und/oder Polyetherpolythioether miteinander verbunden sind. Der Polyether, Polyester, Polycarbonatdiol, Polythioether und/oder Polyetherpolythioether stellt den Verbindungsrest (II) dar. Die Verbindung der phenolischen Gruppen (I) mit dem Verbindungsrest (II) kann beispielsweise über Estergruppen, Amidgruppen und/oder Thioestergruppen, bevorzugt Estergruppen hergestellt werden. Beispielsweise kann die Herstellung der erfindungsgemäßen Stabilisatoren demnach durch allgemein bekannte Veresterung und/oder Amidierung von Wirkstoffen, die mindestens eine phenolische Gruppe sowie mindestens eine Carboxylgruppe aufweisen, mit Polyethern, Polycarbonatdiolen, Polyestern, Polythioethern und/oder Polyetherpolythioethern, die mindestens zwei freie, gegenüber Carboxylgruppen reaktive Gruppen aufweisen, beispielsweise Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen, erfolgen. Überraschenderweise hat sich dabei gezeigt, dass die Farbe der Stabilisatoren dann besonders gut ist, wenn bei der Synthese ein Reduktionsmittel zugegen ist, bevorzugt eine Phosphorverbindung, insbesondere eine Phosphorverbindung des dreiwertigen Phosphors. Beispiele für geeignete Phosphorverbindungen sind zu finden in

Beispiele für Phosphorverbindungen sind zu finden in *Plastics Additive Handbook*, 5th edition, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, München, 2001 ([1]), S.109-112.

Beispielsweise können als Wirkstoffgruppen (I) folgende Gruppen



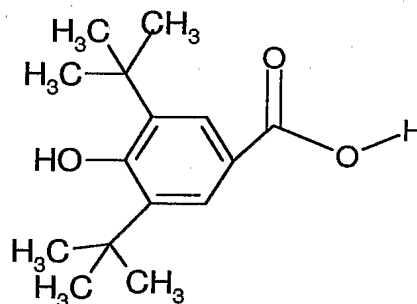
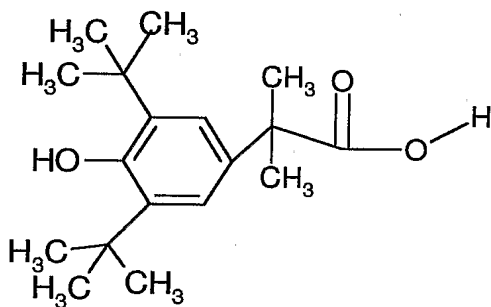
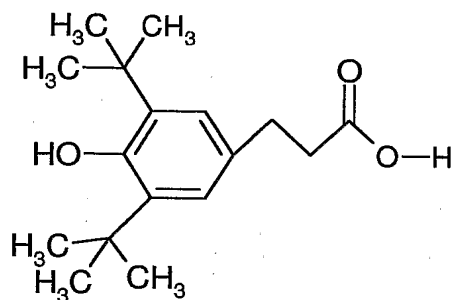
vorliegen:

wobei

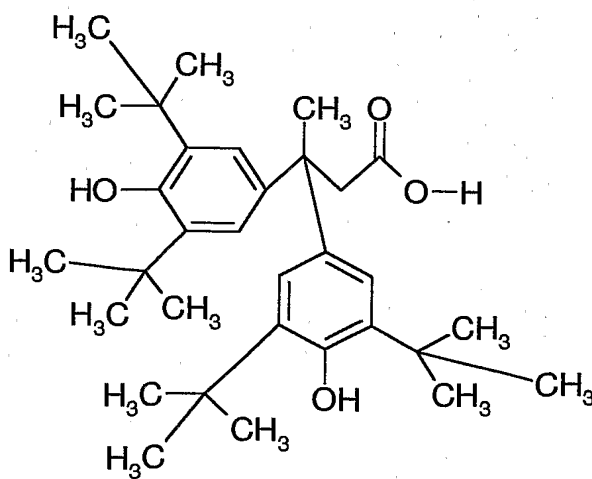
X, Y: unabhängig voneinander Wasserstoff, geradkettige, verzweigt-kettige oder cyclische Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,

Z: mindestens eine über einen Alkylrest mit dem Phenolrest verbundene Carboxylgruppe.

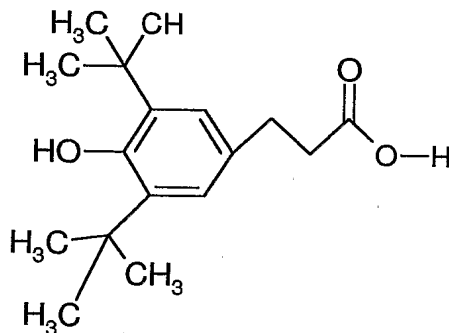
5 Bevorzugt werden als Ausgangsgruppen folgende Verbindungen eingesetzt:



10



Besonders bevorzugt als (I) ist folgende Verbindung:



5 Der Rest (I) kann zur Verbindung mit dem Verbindungsrest (II) als Anhydrid, Säurechlorid, Ester oder freie Säure eingesetzt werden. Entsprechend variiert der Rest „R“ bzw. „Z“ in den obigen Formeln. Diese phenolischen Gruppen (I) werden erfindungsgemäß durch einen Verbindungsrest (II) über die Carboxylgruppe von (I) miteinander verbunden.

10

Durch das bevorzugte Molekulargewicht von (II) wird das Massenverhältnis von kompatibilisierendem Rest (II) zur Wirkstoffgruppe (I) optimiert. Bei der Bestimmung des Molekulargewichts (II) ist gegebenenfalls der Stickstoff oder der Sauerstoff, über den (II) in der Amid- oder Esterstruktur an (I) gebunden ist, mitzuzählen.

15

Bevorzugt sind somit Stabilisatoren (b), in dieser Schrift auch als Antioxidantien bezeichnet, in denen die phenolischen Gruppen als Wirkstoffgruppen (I) durch einen Verbindungsrest (II) verbunden sind. Dabei sind Verbindungsreste (II) bevorzugt, bei denen die Molmasse nicht einheitlich ist, d.h. bei denen das zahlenmittlere Molekulargewicht kleiner als das gewichtsmittlere Molekulargewicht ist ($M_n < M_w$) ist. Durch diese Molekulargewichtsverteilung wird eine unerwünschte Kristallisation der Stabilisatoren unterdrückt.

20

Als Verbindungsrest (II) können beispielsweise allgemein übliche Polyole, beispielsweise Polyester, Polycarbonatdiole, Polyether, Polythioether und/oder Polyetherpolythioether, bevorzugt Polyether eingesetzt werden, die mindestens zwei gegenüber Carboxylgruppen reaktive Gruppen aufweisen, beispielsweise Hydroxylgruppen, Thiolgruppen und/oder Aminogruppen, beispielsweise primäre Aminogruppen, die mit Carboxylgruppen von (I) umgesetzt werden können zur Herstellung der erfindungs-

25

6

gemäßen Stabilisatoren. Der Verbindungsrest (II) kann linear oder verzweigt aufgebaut sein.

Beispielsweise können die Stabilisatoren (b) folgende allgemeine Struktur aufweisen:

5



oder, wenn der Stabilisator eine Funktionalität > 2 hat,

10



wobei

15

(I) die eingangs dargestellte Wirkstoffgruppe darstellt, die über ihre Carboxylgruppe gebunden ist,

X: -O-, -S- oder -NH-, bevorzugt -O-

Y: -O- oder -S-, bevorzugt -O-

20

R: C₂- bis C₁₂-Alkyl, wobei der Alkylrest geradkettig oder verzweigt sein kann

n: eine ganze Zahl darstellt, mit der das erfindungsgemäße Molekulargewicht erreicht wird

25

A: Kohlenwasserstoffgerüst mit 3-20 Kohlenstoffatomen

z: 3, 4, 5, 6, 7 oder 8

30 und wobei X, Y und R, soweit sie mehrfach in (II) vorkommen, jeweils unabhängig voneinander unterschiedliche Bedeutungen haben können. Z.B. kann X innerhalb eines Verbindungsrestes (II) sowohl Schwefel als auch Sauerstoff bedeuten. Die Definition von n gilt für alle in dieser Schrift vorkommenden Formeln.

7

Bevorzugt kommen als Verbindungsrest (II) folgende Reste in Betracht:

Polytetrahydrofuran mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwischen 200 g/mol und 300 g/mol,

5

Polyethylenglykol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwischen 150 g/mol und 300 g/mol.

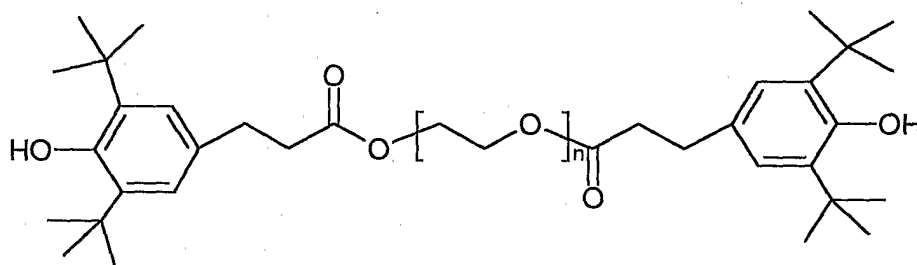
10

Darüber hinaus kann es vorteilhaft sein, verschiedene Reste (II) zu vermischen und die Mischung mit (I) umzusetzen, um die Viskosität, Kompatibilität, Löslichkeit und das Ausblühverhalten des resultierenden Stabilisators ideal einzustellen.

15

Besonders bevorzugt sind Mischungen (1) enthaltend den folgenden phenolischen Stabilisator (b):

(X)



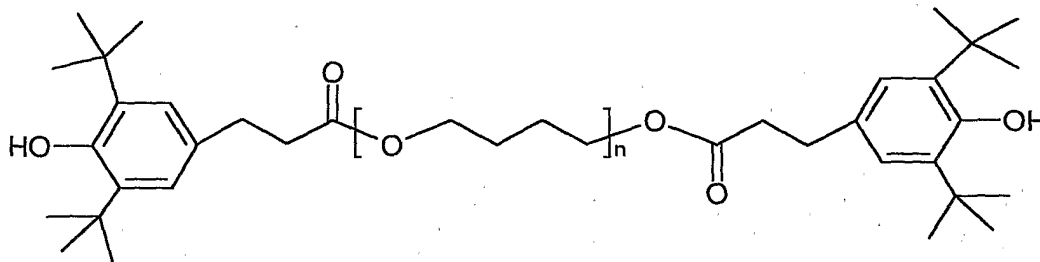
20

wobei n eine ganze Zahl im Bereich zwischen 1 und 31 bedeutet, bevorzugt 2, 3, 4, 5, oder 6, besondere bevorzugt 3 oder 4. Insbesondere wird die n derart gewählt, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht des Stabilisators zwischen 700 g/mol und 800 g/mol liegt. Besonders bevorzugt wird n derart gewählt, dass in dem Kollektiv, d.h. der Stabilisatormischung enthaltend die einzelnen Stabilisatormoleküle, das gewichtsmittlere Molekulargewicht der Stabilisatormischung größer ist als das zahlenmittlere Molekulargewicht der Stabilisatormischung.

25

Besonders bevorzugt ist der folgenden phenolischen Stabilisator (b):

(XX)



5

wobei n eine ganze Zahl aus dem Bereich von 1 bis 31 bedeutet, bevorzugt 2, 3, 4, 5, oder 6, besondere bevorzugt 3 oder 4. Besonders bevorzugt wird n derart gewählt, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht des Stabilisators zwischen 700 g/mol und 900 g/mol liegt. Besonders bevorzugt wird n derart gewählt, dass in dem Kollektiv, d.h. der Stabilisatormischung enthaltend die einzelnen Stabilisatormoleküle, das gewichtsmittlere Molekulargewicht der Stabilisatormischung größer ist als das zahlenmittlere Molekulargewicht der Stabilisatormischung. D.h., dass die bevorzugten Antioxidantien (X) und (XX) besonders bevorzugt in Mischungen aus verschiedenen Verbindungen der Formel (X) und/oder (XX), die sich in den Zahlen für n unterscheiden, eingesetzt werden. Der Anteil der Moleküle mit n=1, n=2, n=3 usw. bis n=31 wird dabei bevorzugt so gewählt, dass die zahlenmittlere Molmasse der Antioxidantienmischung der als vorteilhaft erkannten Molmasse entspricht. Bevorzugt wird der Anteil der Moleküle mit n=1, n=2, n=3 bis n=31 so gewählt, dass die zahlenmittlere Molmasse der Antioxidantienmischung, d.h. des erfindungsgemäßen Stabilisators (b), zwischen 600 g/mol und 10000 g/mol, bevorzugt zwischen 700 g/mol und 10000 g/mol, besonders bevorzugt zwischen 700 g/mol und 3000 g/mol beträgt, insbesondere zwischen 700 g/mol und 900 g/mol beträgt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden Antioxidantienmischungen verwendet, deren Polydispersität P_d größer 1 ist, d.h., ihre zahlenmittlere Molmasse ist kleiner als ihre gewichtsmittlere Molmasse ist. Dies ist beispielsweise dann erfüllt, wenn das Antioxidans aus einer Mischung aus verschiedenen Molekülen der Struktur (x) oder (xx) mit unterschiedlichen n besteht.

20

25

Der Vorteil eines flüssigen Stabilisators ist die im Vergleich zur Feststoffdosierung leichte Flüssigdosierung. Dies bedingt, dass der fertige Stabilisator eine bestimmte Viskosität besitzt.

30

Geeignet für eine leichte Einarbeitung sind solche Reste (II), bei denen das Kondensationsprodukt aus (I) und (II) eine Viskosität bei Raumtemperatur (25°C) von $\eta = 10^{-2}$ – 10^2 Pas hat, bevorzugt aber $\eta = 10^{-1}$ – 10^1 Pas besitzen.

5

Bevorzugt enthält ein erfindungsgemäß stabilisiertes PTHF die Stabilisatoren (b) in einer Menge von 1 ppm bis 5000 ppm, bevorzugt 10 ppm bis 1000 ppm, besonders bevorzugt 50 ppm bis 750 ppm, insbesondere 50 bis 500 ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung (1) enthaltend PTHF und Stabilisator. Zusätzlich zu den

10

erfindungsgemäßen Stabilisatoren können weitere allgemein bekannte Stabilisatoren in den Mischungen eingesetzt werden, beispielsweise Phosphite, Thiosynergisten, HALS-Verbindungen, UV-Absorber, Quencher, und sterisch gehinderte Phenole.

15

Bevorzugt weist das erfindungsgemäß stabilisierte Polytetrahydrofuran (a) ein Molekulargewicht zwischen 200 g/mol und 10000 g/mol, besonders bevorzugt zwischen 200 g/mol und 5000 g/mol auf.

Beispiele:

20

Beispiel 1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Stabilisators

25

110 g Polytetrahydrofuran (PTHF 250) (Molekulargewicht 226,85 g/mol ; 0,4849 mol) wurden mit 277,9 g 3-(3,5-Ditert. Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester (Molekulargewicht 292,4 g/mol; 0,9504 mol) sowie 1000 ppm Kaliummethyllat in einen 500-ml-Kolben gegeben. Die Lösung wurde mit Stickstoff gespült und dann unter Rühren auf 140°C erhitzt. Durch die Lösung wurde während der Reaktion weiterhin Stickstoff durchgeleitet. Das entstandene Methanol wurde in einer Kühlfalle (flüssiger Stickstoff) ausgefroren. Nach 7 h wurde die Reaktion beendet. Die Analyse mittels GPC zeigte einen vollständigen Umsatz des 3-(3,5-Ditert. Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester. Zur Entfernung des Kaliummethyllats wurde bei 80°C Phosphorsäure (85 % der stöchiometrischen Menge des Kaliummethyllats) zugegeben. Nach 30 min Rühren erfolgte die Zugabe von 3 Gew.-% Wasser bei 80°C bei einer Rührzeit von 2 h. Anschließend wurde das überschüssige Wasser durch Destillation entfernt, sowie das ausgefallene Salz abfiltriert.

30

35

Beispiel 2: Herstellung eines erfindungsgemäßen Stabilisators

25 g eines Polyethylenglykol (Pluriol® E 200, BASF Aktiengesellschaft) (OHZ 557 mgKOH/g) wurden mit 71,13 g 3-(3,5-Ditert.-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester (Firma Raschig) in einen Vierhalskolben eingewogen und auf 145°C aufgeheizt. Während der Aufheizphase und der Umesterungsreaktion wurde kontinuierlich ein Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet. Nach Erreichen der 145°C wurden 0,177 g = 2000 ppm Kaliummethyllat zu der Lösung gegeben, um die eigentliche Umesterungsreaktion zu starten. Das entstandene Methanol wurde in einer nachgeschalteten Kühlfalle (flüssiger Stickstoff) ausgefroren. Nach 6 h Reaktionszeit wurde das Produkt auf 80°C abgekühlt. Anschließend wurden 0,246 g 85%ige Phosphorsäure zur Neutralisation des Produktes in den Kolben gegeben. Das Produkt wurde noch eine halbe Stunde lang bei 80°C gerührt und anschließend über einen Druckfilter der Firma SeitzSchenk mit einem Filter Typ T750 (Rückhalterate 4 bis 10 µm) filtriert. Der Umsatz der Umesterungsreaktion, bestimmt über Gelpermeationschromatographie lag bei allen Beispielen oberhalb 95 %. Der Kaliumgehalt wurde mittels Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt und lag für alle Versuche unterhalb 20 ppm Kalium.

Beispiel 3: Herstellung eines erfindungsgemäßen Stabilisators

155 g eines trifunktionellen Polyetherols (BASF Aktiengesellschaft) und 200 g 3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester wurden in einen 500-ml-Kolben gegeben. Es wurde unter Stickstoffspülung auf 100°C erwärmt. Dann wurden 35 mg Titanatetrabutylat zugegeben. Unter Rühren und weiterer Stickstoffspülung wurde auf 165°C erwärmt und ein leichtes Vakuum angelegt. Nach 2 h bei 165°C wurde auf 170°C erwärmt und nach weiteren 2 h auf 175°C. Nach weiteren 4 h wurde die Reaktion beendet.

Beispiel 4: Herstellung eines erfindungsgemäßen Stabilisators

122,6 g 3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäuremethylester (420 mmol), 48,3 g Polyetheramin D 230 (BASF Aktiengesellschaft), 2 g p-Toluolsulfonsäure (10 mmol), und 0,5 g 50%ige hypophosphorige Säure wurden in einen 500-ml-Kolben gegeben und auf 180°C erhitzt. Das entstehende Methanol wurde über eine Destillationsbrücke abgetrennt. Der Umsatz wurde über die Aminzahl bestimmt. nach 4 h betrug der Umsatz 91 %. Das Produkt war hellgelb, glasartig und klar.

Beispiel 5:

Der Stabilisator aus Beispiel 2 wurde mittels Thermogravimetrie auf seine Flüchtigkeit hin untersucht. Dazu wurde der Stabilisator unter Stickstoff mit einer Aufheizrate von 20 K/min von Raumtemperatur bis 350°C hochgeheizt. Zum Vergleich wurden die phenolischen Stabilisatoren BHT und 3-(3,5-Ditert. Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester unter den gleichen Bedingungen getestet. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, ist die Flüchtigkeit des erfindungsgemäßen Stabilisators deutlich niedriger als die der Vergleichsprodukte.

Tabelle 1

Stabilisator	Onsettemperatur des Gewichtsverlustes in °C
BHT	160°C
3-(3,5-Ditert. Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester	188 °C
Stabilisator aus Beispiel 2	347 °C

Beispiel 6:

PTHF 1000 (BASF Aktiengesellschaft) wurde mit Stabilisator aus Beispiel 2 stabilisiert, und die Oxidation Induction Time (OIT) mittels DSC bestimmt. Zum Vergleich wurde die Probe mit Irganox® 1076 stabilisiert (Ciba Spezialitätenchemie Lampertheim GmbH).

Tabelle 2 zeigt, dass der Stabilisator aus Beispiel 2 bei gleicher Konzentration besser stabilisierend wirkt.

Tabelle 2

Stabilisator	Konzentration	OIT
-	-	172°C
Beispiel 2	500 ppm	196°C
Irganox® 1076	500 ppm	201°C

Mischungen enthaltend Polytetrahydrofuran und Stabilisator

Zusammenfassung

- 5 Die Erfindung bezieht sich auf Mischungen (1) enthaltend (a) Polytetrahydrofuran und (b) Stabilisatoren mit einem Molekulargewicht zwischen 600 g/mol und 10000 g/mol enthaltend mindestens zwei phenolische Gruppen.